

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年6月30日 (30.06.2005)

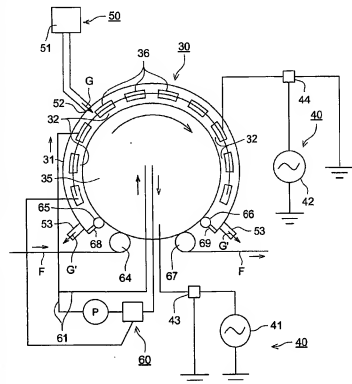
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/059202 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 16/509, 16/52 (72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井 宏元 (II, Hiromoto) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市さくら町1番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018322
- (22) 国際出願日: 2004年12月2日 (02.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2003-417706 2003年12月16日 (16.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内1丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, (続票有/

(54) Title: METHOD FOR FORMING THIN FILM AND BASE HAVING THIN FILM FORMED BY SUCH METHOD

(54) 発明の名称: 薄膜形成方法並びに該方法により薄膜が形成された基材



(57) Abstract: Disclosed is a method for forming a thin film which enables to form a thin film with good quality at a high rate by generating a high-density plasma even when a low-cost discharge gas such as nitrogen is used. By this method, a base having a good and dense thin film can be produced at low cost. Specifically disclosed is a method for forming a thin film wherein a nitride film is formed on a base by supplying a gas containing nitrogen element in a discharge space and applying a high-frequency electric field, wherein a first high-frequency electric field and a second high-frequency electric field are superposed, to the discharge space at or near atmospheric pressure. In this method, the frequency (ω_1) of the second high-frequency electric field is higher than the frequency (ω_2) of the first high-frequency electric field, the relation among the strength (V_1) of the first high-frequency electric field, the strength (V_2) of the second high-frequency electric field, and the breakdown electric field strength (TV) satisfies $V_1 \geq IV > V_2$ or $V_1 > IV \geq V_2$, and the power density of the second high-frequency electric field is not less than 1 W/cm².

(続票有/



SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 窒素のような安価な放電ガスをを用いても、高密度プラズマが達成でき、良質な薄膜を高速で製膜できる薄膜形成方法を提供し、これにより良質で緻密な薄膜を有する基材を安価に提供できる。前記薄膜形成方法として、大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間に窒素元素を有するガスを含有するガスを供給し、前記放電空間に第1の高周波電界および第2の高周波電界を重畳した高周波電界を印加することにより基材上に窒化膜を形成する薄膜形成方法であって、前記第1の高周波電界の周波数 ω_1 より前記第2の高周波電界の周波数 ω_2 が高く、前記第1の高周波電界の強さ V_1 、前記第2の高周波電界の強さ V_2 及び放電開始電界の強さ V との関係が、 $V_1 \geq V > V_2$ 又は $V_1 > V \geq V_2$ を満たし、前記第2の高周波電界の出力密度が、 1 W/cm^2 以上である薄膜形成方法である。

明細書

薄膜形成方法並びに該方法により薄膜が形成された基材

5 技術分野

本発明は、大気圧プラズマ放電処理を用いた新規な薄膜形成方法並びに該薄膜形成方法により薄膜が形成された基材に関する。

背景技術

- 10 機能性薄膜形成において、スパッタリング法、CVD法など様々な製膜方法が存在するが、真空を必要としない大気圧プラズマ法がプロセス技術として注目されている。例えば特許文献1には、パルス電源を用いることにより、窒素ガスのような放電開始電圧の高いガスでも放電が達成できる大気圧プラズマ製膜技術が、特許文献2には大気圧プラズマ法により窒化膜を形成する技術が、また特許文献3には大
- 15 気圧プラズマ法において、プラズマ空間中で原料を分解し、窒化膜を形成する技術が、それぞれ開示されている。

【特許文献1】特開平10-154598号公報

【特許文献2】特開2002-324795号公報

【特許文献3】特開2002-151513号公報

- 20 しかしながら、上記特許文献1の技術ではプラズマ密度が低く、良質な膜が得られない。また特許文献2の技術ではプラズマにより励起した窒素をシリコン基板に直接吹き付けてシリコン基板のごく表面(数nm)を窒素で置換しているにすぎず、基板の選択性において十分な技術とはいえない。また本発明者らが特許文献3に開

示されている技術を検証したところ、確かに酸化珪素の膜はできるものの、原料のテトラメチルシランの分解が不十分で、窒化珪素膜中に炭素成分が多く混入し、十分な窒化珪素膜の機能を発現できていないことがわかった。また、放電ガスに高価なアルゴンやヘリウムを使用していることから工業的な利点があるとはいえない。

- 5 本発明は、上記の課題に鑑みなされたもので、本発明の目的は、窒素を含有する良質な薄膜を高速で製膜できる薄膜形成方法を提供し、これにより良質で高性能な薄膜を安価に提供することにある。

発明の開示

- 10 本発明者らは、鋭意検討の結果、特定の高周波電界を印加することで、窒素等の放電開始電界強度の高い放電ガスでも、高密度プラズマの発生が達成でき、良質な薄膜が得られ、高速に製膜でき、更には、安価、且つ安全に運転でき、環境負荷の低減も達成できることを見いだした。

即ち本発明は、以下の構成よりなる。

- 15 (構成1) 大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間に薄膜形成ガスを含有するガスを供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガスを励起し、基材を励起した前記ガスに晒すことにより前記基材上に薄膜を形成する薄膜形成方法において、前記ガスは窒素元素を有するガスを含有し、前記基材上に形成される薄膜が窒化膜であり、前記高周波電界が、第1の高周波電界および第2の高周波電界を重畳したものであり、前記第1の高周波電界の周波数 ω_1 より前記第2の高周波電界の周波数 ω_2 が高く、前記第1の高周波電界の強さ V_1 、前記第2の高周波電界の強さ V_2 及び放電開始電界の強さ $I V$ との関係が、

$$V_1 \geq I V > V_2$$

又は $V_1 > 1V \geq V_2$ を満たし、

前記第2の高周波電界の出力密度が、 $1W/cm^2$ 以上であることを特徴とする薄膜形成方法。

- (構成2) 前記放電空間が、対向する第1電極と第2電極とで構成されることを
5 特徴とする構成1に記載の薄膜形成方法。

(構成3) 前記第2の高周波電界の出力密度が、 $50W/cm^2$ 以下であることを
特徴とする構成1又は2に記載の薄膜形成方法。

(構成4) 前記第2の高周波電界の出力密度が、 $20W/cm^2$ 以下であることを
特徴とする構成3に記載の薄膜形成方法。

- 10 (構成5) 前記第1の高周波電界の出力密度が $1W/cm^2$ 以上であることを特徴
とする構成1～4の何れか1構成に記載の薄膜形成方法。

(構成6) 前記第1の高周波電界の出力密度が、 $50W/cm^2$ 以下であることを
特徴とする構成5に記載の薄膜形成方法。

- (構成7) 前記第1の高周波電界および前記第2の高周波電界がサイン波である
15 ことを特徴とする構成1～6の何れか1構成に記載の薄膜形成方法。

(構成8) 前記第1の高周波電界を前記第1電極に印加し、前記第2の高周波電
界を前記第2電極に印加することを特徴とする構成2～7の何れか1構成に記載
の薄膜形成方法。

- (構成9) 前記放電空間に供給される全ガス量の90～99.9体積%が放電ガ
20 スであることを特徴とする構成1～8の何れか1構成に記載の薄膜形成方法。

(構成10) 前記放電ガスが、50～100体積%の窒素ガスを含有することを
特徴とする構成9に記載の薄膜形成方法。

(構成11) 前記放電ガスが、50体積%未満の希ガスを含有することを特徴と

する構成 9 又は 10 に記載の薄膜形成方法。

(構成 12) 前記薄膜形成ガスが、有機金属化合物、ハロゲン化金属、金属水素化合物から選ばれる少なくとも一つを含有することを特徴とする構成 1～11 の何れか 1 構成に記載の薄膜形成方法。

- 5 (構成 13) 前記有機金属化合物が、有機珪素化合物、有機チタン化合物、有機錫化合物、有機亜鉛化合物、有機インジウム化合物および有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とする構成 12 に記載の薄膜形成方法。

- (構成 14) 構成 1～13 の何れか 1 構成に記載の薄膜形成方法により形成された薄膜を有することを特徴とする基材。
- 10

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明に有用なジェット方式の大気圧プラズマ放電処理装置の一例を示した概略図である。

- 15 第 2 図は本発明に有用な対向電極間で基材を処理する方式の大気圧プラズマ放電処理装置の一例を示す概略図である。

第 3 図は導電性の金属質母材とその上に被覆されている誘電体を有するローレル回転電極の一例を示す斜視図である。

- 第 4 図は角筒型電極の導電性の金属質母材とその上に被覆されている誘電体の構造の一例を示す斜視図である。
- 20

発明を実施するための最良の形態

本発明において、プラズマ放電処理は、大気圧もしくはその近傍の圧力下で行わ

れるが、大気圧もしくはその近傍の圧力とは20kPa～110kPa程度であり、本発明に記載の良好な効果を得るためには、93kPa～104kPaが好ましい。

本発明の薄膜形成方法において、対向電極間（放電空間）に供給するガスは、少なくとも、電界により励起する放電ガスと、そのエネルギーを受け取ってプラズマ状態あるいは励起状態になり薄膜を形成する薄膜形成ガスを含んでいる。そして窒素元素を有するガスを含有することを特徴とする。本発明における放電条件は、放電空間に、第1の高周波電界と第2の高周波電界とを重畳し、前記第1の高周波電界の周波数 ω_1 より前記第2の高周波電界の周波数 ω_2 が高く、且つ、前記第1の高周波電界の強さ V_1 、前記第2の高周波電界の強さ V_2 及び放電開始電界の強さ I

10 V との関係が、

$$V_1 \geq IV > V_2$$

又は $V_1 > IV \geq V_2$ を満たし、

前記第2の高周波電界の出力密度が、 1 W/cm^2 以上であることを特徴とする。

高周波とは、少なくとも0.5kHzの周波数を有するものを言う。重畳する高周波電界が、ともにサイン波である場合、第1の高周波電界の周波数 ω_1 と該周波数 ω_1 より高い第2の高周波電界の周波数 ω_2 とを重ね合わせた成分となり、その波形は周波数 ω_1 のサイン波上に、それより高い周波数 ω_2 のサイン波が重なった鋸歯状の波形となる。

本発明において、放電開始電界の強さとは、実際の薄膜形成方法に使用される放電空間（電極の構成など）及び反応条件（ガス条件など）において放電を起こすことのできる最低電界強度のことを指す。放電開始電界強度は、放電空間に供給されるガス種や電極の誘電体種又は電極間距離などによって多少変動するが、同じ放電空間においては、放電ガスの放電開始電界強度に支配される。上記で述べたような

20

高周波電界を放電空間に印加することによって、薄膜形成可能な放電を起こし、高品位な薄膜形成に必要な高密度プラズマを発生することができると推定される。ここで重要なのは、このような高周波電界が対向する電極に印加され、すなわち、同じ放電空間に印加されることである。印加電極を2つ併置し、離開した異なる放電空間それぞれに、異なる高周波電界を印加する方法では、本発明の薄膜形成は達成できない。なお上記でサイン波等の連続波の重畳について説明したが、これに限られるものではなく、両方パルス波であっても、一方が連続波でもう一方がパルス波であってもかまわない。また、更に第3の電界を有していてもよい。

本発明における窒素元素を含有するガスとしては、具体的には窒素 (N_2)、窒化酸素 (NO)、二窒化酸素 (N_2O)、アンモニア (NH_3)、ヒドラジン (N_2H_4)、モノメチルヒドラジン (CH_5N_2)、1, 1-ジメチルヒドラジン ($C_2H_8N_2$)、1, 2-ジメチルヒドラジン ($C_2H_8N_2$) 等が挙げられ、好ましくは窒素 (N_2)、窒化酸素 (NO)、二窒化酸素 (N_2O)、アンモニア (NH_3) である。本発明における窒化膜とは、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 測定法において窒素元素を10%以上含有する膜のことである。又、このときに測定される炭素元素の比率は低いほうが好ましい。具体的には窒素元素は20%以上、炭素元素は3%以下が好ましい。本発明の特徴は、高周波の印加方法を工夫することによりプラズマ密度がアップし、原料の分解が十分になされ、原料中の炭素成分の形成膜への混入を極めて低くすることができることである。また、放電ガスに窒素を用いる場合にはプラズマにより励起した活性窒素元素により窒化膜をより効率よく作成することが可能になる。

上記本発明の高周波電界を、同一放電空間に印加する具体的な方法は、対向電極を構成する第1電極に周波数 ω_1 であって電界強度 V_1 である第1の高周波電界を

- 印加する第1電源を接続し、第2電極に周波数 ω_2 であって電界強度 V_2 である第2の高周波電界を印加する第2電源を接続した大気圧プラズマ放電処理装置を用いることである。上記の大気圧プラズマ放電処理装置には、対向電極間に、放電ガスと薄膜形成ガスとを供給するガス供給手段を備える。更に、電極の温度を制御する
- 5 電極温度制御手段を有することが好ましい。また、第1電極、第1電源又はそれらの間の何れかには第1フィルタを、また第2電極、第2電源又はそれらの間の何れかには第2フィルタを接続することが好ましく、第1フィルタは第1電源から第1電極への第1の高周波電界の電流を通過しやすくし、第2の高周波電界の電流をアースして、第2電源から第1電源への第2の高周波電界の電流を通過しにくくする。
- 10 また、第2フィルタはその逆で、第2電源から第2電極への第2の高周波電界の電流を通過しやすくし、第1の高周波電界の電流をアースして、第1電源から第2電源への第1の高周波電界の電流を通過しにくくする機能が備わっているものを使用する。ここで、通過しにくいとは、好ましくは、電流の20%以下、より好ましくは10%以下しか通さないことをいう。逆に通過しやすいとは、好ましくは電流
- 15 の80%以上、より好ましくは90%以上を通すことをいう。

更に、本発明の大気圧プラズマ放電処理装置の第1電源は、第2電源より高い高周波電界強度を印加できる能力を有していることが好ましい。ここで、本発明でいう高周波電界強度（印加電界強度）と放電開始電界強度は、下記の方法で測定されたものをいう。

- 20 高周波電界強度 V_1 及び V_2 （単位：kV/mm）の測定方法：
各電極部に高周波電圧プローブ（P6015A）を設置し、該高周波電圧プローブの出力信号をオシロスコープ（Tektronix社製、TDS3012B）に接続し、電界強度を測定する。

放電開始電界強度 1 V (単位: kV/mm) の測定方法:

電極間に放電ガスを供給し、この電極間の電界強度を増大させていき、放電が始まる電界強度を放電開始電界強度 1 V と定義する。測定器は上記高周波電界強度測定と同じである。

- 5 本発明で規定する放電条件をとることにより、例えば窒素ガスのように放電開始電界強度が高い放電ガスでも、放電を開始し、高密度で安定なプラズマ状態を維持でき、高性能な薄膜形成を行うことができるのである。上記の測定により放電ガスを窒素ガスとした場合、その放電開始電界強度 1 V ($1/2\text{ V}_{\text{p-p}}$) は 3.7 kV/mm 程度であり、従って、上記の関係において、第1の高周波電界強度を、 V_1
- 10 $\geq 3.7\text{ kV/mm}$ として印加することによって窒素ガスを励起し、プラズマ状態にすることができる。ここで、第1電源の周波数としては、 200 kHz 以下を好ましく用いることができる。またこの電界波形としては、連続波でもパルス波でもよい。下限は 1 kHz 程度が望ましい。一方、第2電源の周波数としては、 800 kHz 以上が好ましく用いられる。この第2電源の周波数が高い程、プラズマ密度
- 15 が高くなり、緻密で良質な薄膜が得られる。上限は 200 MHz 程度が望ましい。このような2つの電源から高周波電界を印加するのは、第1の高周波電界によって高い放電開始電界強度を有する放電ガスの放電を開始するのが必要であり、また第2の高周波電界の高い周波数および高い出力密度によりプラズマ密度を高くして緻密で良質な薄膜を形成することが本発明の重要な点である。
- 20 また、第1の高周波電界の出力密度を高くすることで、放電の均一性を維持したまま、第2の高周波電界の出力密度を向上させることができる。これにより、更なる均一高密度プラズマが生成でき、更なる製膜速度の向上と、膜質の向上が両立できる。

本発明に用いられる大気圧プラズマ放電処理装置において、前記第1フィルタは、第1電源から第1電極への第1の高周波電界の電流を通過しやすくし、第2の高周波電界の電流をアースして、第2電源から第1電源への第2の高周波電界の電流を通過しにくくする。また、第2フィルタはその逆で、第2電源から第2電極への第2の高周波電界の電流を通過しやすくし、第1の高周波電界の電流をアースして、第1電源から第2電源への第1の高周波電界の電流を通過しにくくする。本発明において、かかる性質のあるフィルタであれば制限無く使用できる。例えば、第1フィルタとしては、第2電源の周波数に応じて数10 p F～数万 p Fのコンデンサ、もしくは数 μ H程度のコイルを用いることができる。第2フィルタとしては、第1電源の周波数に応じて10 μ H以上のコイルを用い、これらのコイルまたはコンデンサを介してアース接地することでフィルタとして使用できる。

本発明に用いられる大気圧プラズマ放電処理装置は、上述のように、対向電極間で放電させ、前記対向電極間に導入したガスをプラズマ状態とし、前記対向電極間に静置あるいは電極間を移送される基材を該プラズマ状態のガスに晒すことにより、該基材の上に薄膜を形成させるものである。また他の方式として、大気圧プラズマ放電処理装置は、上記同様の対向電極間で放電させ、該対向電極間に導入したガスを励起しまたはプラズマ状態とし、該対向電極外にジェット状に励起またはプラズマ状態のガスを吹き出し、該対向電極の近傍にある基材（静置していても移送されていてもよい）を晒すことによって該基材の上に薄膜を形成させるジェット方式の装置がある。

第1図は、本発明に有用なジェット方式の大気圧プラズマ放電処理装置の一例を示した概略図である。ジェット方式の大気圧プラズマ放電処理装置は、プラズマ放電処理装置、二つの電源を有する電界印加手段の他に、第1図では図示してない（後

述の第2図に図示してある)が、ガス供給手段、電極温度調節手段を有している装置である。プラズマ放電処理装置10は、第1電極11と第2電極12から構成されている対向電極を有しており、該対向電極間に、第1電極11からは第1電源21からの周波数 ω_1 、電界強度 V_1 、電流 I_1 の第1の高周波電界が印加され、また
5 第2電極12からは第2電源22からの周波数 ω_2 、電界強度 V_2 、電流 I_2 の第2の高周波電界が印加されるようになっている。第1電源21は第2電源22より高い高周波電界強度($V_1 > V_2$)を印加でき、また第1電源21の第1の周波数 ω_1 は第2電源22の第2の周波数 ω_2 より低い周波数を印加できる。第1電極11と第1電源21との間には、第1フィルタ23が設置されており、第1電源21から
10 第1電極11への電流を通過しやすくし、第2電源22からの電流をアースして、第2電源22から第1電源21への電流が通過しにくくなるように設計されている。

また、第2電極12と第2電源22との間には、第2フィルタ24が設置されており、第2電源22から第2電極への電流を通過しやすくし、第1電源21から
15 の電流をアースして、第1電源21から第2電源への電流を通過しにくくするように設計されている。第1電極11と第2電極12との対向電極間(放電空間)13に、後述の第2図に図示してあるようなガス供給手段からガスGを導入し、第1電極11と第2電極12から高周波電界を印加して放電を発生させ、ガスGをプラズマ状態にしなが
20 ら対向電極の下側(紙面下側)にジェット状に吹き出させて、対向電極下面と基材Fとで作る処理空間をプラズマ状態のガスG^oで満たし、図示していない基材の元巻き(アンワインダー)から巻きほぐされて搬送して来るか、あるいは前工程から搬送して来る基材Fの上に、処理位置14付近で薄膜を形成させる。薄膜形成中、後述の第2図に図示してあるような電極温度調節手段から媒体が配管

5 によって電極を加熱または冷却する。プラズマ放電処理の際の基材の温度によっては、得られる薄膜の物性や組成等は変化することがあり、これに対して適宜制御することが望ましい。温度調節の媒体としては、蒸留水、油等の絶縁性材料が好ましく用いられる。プラズマ放電処理の際、幅手方向あるいは長手方向での基材の温度ムラができるだけ生じないように電極の内部の温度を均等に調節することが望まれる。

また、第1図に前述の高周波電界強度（印加電界強度）と放電開始電界強度の測定に使用する測定器を示した。25及び26は高周波電圧プローブであり、27及び28はオシロスコープである。

- 10 ジェット方式の大気圧プラズマ放電処理装置を複数基接して直列に並べて同時に同じプラズマ状態のガスを放電させることができるので、何回も処理され高速で処理することもできる。また各装置が異なったプラズマ状態のガスをジェット噴射すれば、異なった層の積層薄膜を形成することもできる。

- 第2図は本発明に有用な対向電極間で基材を処理する方式の大気圧プラズマ放電処理装置の一例を示す概略図である。本発明の大気圧プラズマ放電処理装置は、
15 少なくとも、プラズマ放電処理装置30、二つの電源を有する電界印加手段40、ガス供給手段50、電極温度調節手段60を有している装置である。第2図は、ロール回転電極（第1電極）35と角筒型固定電極群（第2電極）36との対向電極間（放電空間）32で、基材Fをプラズマ放電処理して薄膜を形成するものである。
20 ロール回転電極（第1電極）35と角筒型固定電極群（第2電極）36との間の放電空間（対向電極間）32に、ロール回転電極（第1電極）35には第1電源41から周波数 ω_1 、電界強度 V_1 、電流 I_1 の第1の高周波電界を、また角筒型固定電極群（第2電極）36には第2電源42から周波数 ω_2 、電界強度 V_2 、電流 I_2 の

第2の高周波電界をかけるようになっている。ロール回転電極（第1電極）35と第1電源41との間には、第1フィルタ43が設置されており、第1フィルタ43は第1電源41から第1電極への電流を通過しやすくし、第2電源42からの電流をアースして、第2電源42から第1電源への電流を通過しにくくするように設計されている。また、角筒型固定電極群（第2電極）36と第2電源42の間には、第2フィルタ44が設置されており、第2フィルタ44は、第2電源42から第2電極への電流を通過しやすくし、第1電源41からの電流をアースして、第1電源41から第2電源への電流を通過しにくくするように設計されている。なお、本発明においては、ロール回転電極35を第2電極、また角筒型固定電極群36を第1電極としてもよい。何れにしろ第1電極には第1電源が、また第2電極には第2電源が接続される。第1電源は第2電源より高い高周波電界強度（ $V_1 > V_2$ ）を印加することが好ましい。

また、周波数は $\omega_1 < \omega_2$ となる能力を有している。また、電流は $I_1 < I_2$ となることが好ましい。第1の高周波電界の電流 I_1 は、好ましくは $0.3 \sim 20 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $1.0 \sim 20 \text{ mA} / \text{cm}^2$ である。また、第2の高周波電界の電流 I_2 は、好ましくは $10 \sim 100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $20 \sim 100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ である。

ガス供給手段50のガス発生装置51で発生させたガスGは、流量を制御して給気口52よりプラズマ放電処理容器31内に導入する。基材Fを、図示されていない元巻きから巻きほぐして搬送して来るか、又は前工程から搬送して来て、ガイドロール64を経てニップロール65で基材に同伴されて来る空気等を遮断し、ロール回転電極35に接触したまま巻き回しながら角筒型固定電極群36との間に移送し、ロール回転電極（第1電極）35と角筒型固定電極群（第2電極）36との

両方から電界をかけ、対向電極間（放電空間）３２で放電プラズマを発生させる。基材Ｆはロール回転電極３５に接触したまま巻き回されながらプラズマ状態のガスにより表面に薄膜が形成される。基材Ｆは、ニップロール６６、ガイドロール６７を経て、図示してない巻き取り機で巻き取るか、次工程に移送する。

- 5 放電処理済みの処理排ガスG'は排気口53より排出する。薄膜形成中、ロー
回転電極（第1電極）35及び角筒型固定電極（第2電極）36を加熱または冷却
するために、電極温度調節手段60で温度を調節した媒体を、送液ポンプPで配管
61を経て両電極に送り、電極内側から温度を調節する。なお、68及び69はプ
ラズマ放電処理容器31と外界とを仕切る仕切板である。
- 10 第3図は、第2図に示したロール回転電極の導電性の金属質母材とその上に被覆
されている誘電体の構造の一例を示す斜視図である。第3図において、ロール電極
35aは導電性の金属質母材35Aとその上に誘電体35Bが被覆されたもので
ある。プラズマ放電処理中の電極表面温度を制御するため、温度調節用の媒体（水
もしくはシリコンオイル等）が循環できる構造となっている。
- 15 第4図は、角筒型電極の導電性の金属質母材とその上に被覆されている誘電体の
構造の一例を示す斜視図である。第4図において、角筒型電極36aは、導電性の
金属質母材36Aに対し、第3図同様の誘電体36Bの被覆を有しており、該電極
の構造は金属質のパイプになっていて、それがジャケットとなり、放電中の温度調
節が行えるようになっている。なお、角筒型固定電極の数は、上記ロール電極の円
20 周より大きな円周上に沿って複数本設置されており、該電極の放電面積はロー
ル回転電極35に対向している全角筒型固定電極面の面積の和で表される。第2図に
示した角筒型電極36aは、円筒型電極でもよいが、角筒型電極は円筒型電極に比
べて、放電範囲（放電面積）を広げる効果があるので、本発明に好ましく用いられ

る。第3図及び第4図において、ロール電極35a及び角筒型電極36aは、それぞれ導電性の金属質母材35A及び36Aの上に誘電体35B及び36Bとしてのセラミックスを溶射後、無機化合物の封孔材料を用いて封孔処理したものである。セラミックス誘電体は片肉で1mm程度の被覆であればよい。溶射に用いるセラミックス材としては、アルミナ、窒化珪素等が好ましく用いられるが、この中でもアルミナが加工し易いので、特に好ましく用いられる。また、誘電体層が、ライニングにより無機材料を設けたライニング処理誘電体であってもよい。

導電性の金属質母材35A及び36Aとしては、チタン金属またはチタン合金、銀、白金、ステンレススティール、アルミニウム、鉄等の金属等や、鉄とセラミックスとの複合材料またはアルミニウムとセラミックスとの複合材料を挙げることができるが、後述の理由からはチタン金属またはチタン合金が特に好ましい。

対向する第1電極および第2の電極の電極間距離は、電極の一方に誘電体を設けた場合、該誘電体表面ともう一方の電極の導電性の金属質母材表面との最短距離のことを言う。双方の電極に誘電体を設けた場合、誘電体表面同士の距離の最短距離のことを言う。電極間距離は、導電性の金属質母材に設けた誘電体の厚さ、印加電界強度の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、いずれの場合も均一な放電を行う観点から0.1～20mmが好ましく、特に好ましくは0.5～2mmである。

本発明に有用な導電性の金属質母材及び誘電体についての詳細については後述する。

プラズマ放電処理容器31はパイレックス(R)ガラス製の処理容器等が好ましく用いられるが、電極との絶縁がとれれば金属製を用いることも可能である。例えば、アルミニウムまたは、ステンレススティールのフレームの内面にポリイミド樹

脂等を張り付けても良く、該金属フレームにセラミックス溶射を行い絶縁性をとってもよい。第1図において、平行した両電極の両側面（基材面近くまで）を上記のような材質の物で覆うことが好ましい。

本発明の大気圧プラズマ放電処理装置に設置する第1電源（高周波電源）として

5 は、

印加電源記号	メーカー	周波数	製品名
A 1	神鋼電機	3 k H z	S P G 3-4 5 0 0
A 2	神鋼電機	5 k H z	S P G 5-4 5 0 0
A 3	春日電機	1 5 k H z	A G I-0 2 3
10 A 4	神鋼電機	5 0 k H z	S P G 5 0-4 5 0 0
A 5	ハイデン研究所	1 0 0 k H z *	P H F-6 k
A 6	パール工業	2 0 0 k H z	C F-2 0 0 0-2 0 0 k
A 7	パール工業	4 0 0 k H z	C F-2 0 0 0-4 0 0 k

等の市販のものを挙げることができ、何れも使用することができる。

15 また、第2電源（高周波電源）としては、

印加電源記号	メーカー	周波数	製品名
B 1	パール工業	8 0 0 k H z	C F-2 0 0 0-8 0 0 k
B 2	パール工業	2 M H z	C F-2 0 0 0-2 M
B 3	パール工業	1 3. 5 6 M H z	C F-5 0 0 0-1 3 M
20 B 4	パール工業	2 7 M H z	C F-2 0 0 0-2 7 M
B 5	パール工業	1 5 0 M H z	C F-2 0 0 0-1 5 0 M

等の市販のものを挙げることができ、何れも好ましく使用できる。なお、上記電源のうち、*印はハイデン研究所インパルス高周波電源（連続モードで100 kHz）

である。それ以外は連続サイン波のみ印加可能な高周波電源である。本発明においては、このような電界を印加して、均一で安定な放電状態を保つことができる電極を大気圧プラズマ放電処理装置に採用することが好ましい。

- 本発明において、対向する電極間に印加する電力は、第2電極（第2の高周波電
- 5 界）に 1 W/cm^2 以上の電力（出力密度）を供給し、放電ガスを励起してプラズマを発生させ、エネルギーを薄膜形成ガスに与え、薄膜を形成する。第2電極に供給する電力の上限値としては、好ましくは 50 W/cm^2 、より好ましくは 20 W/cm^2 である。下限値は、好ましくは 1.2 W/cm^2 である。なお、放電面積（ cm^2 ）は、電極において放電が起こる範囲の面積のことを指す。また、第1電
- 10 極（第1の高周波電界）にも、 1 W/cm^2 以上の電力（出力密度）を供給することにより、第2の高周波電界の均一性を維持したまま、出力密度を向上させることができる。これにより、更なる均一高密度プラズマを生成でき、更なる製膜速度の向上と膜質の向上が両立できる。好ましくは 5 W/cm^2 以上である。第1電極に供給する電力の上限値は、好ましくは 50 W/cm^2 である。ここで高周波電界の
- 15 波形としては、特に限定されない。連続モードと呼ばれる連続サイン波状の連続発振モードと、パルスモードと呼ばれるON/OFFを断続的に行う断続発振モード等があり、そのどちらを採用してもよいが、少なくとも第2電極側（第2の高周波電界）は連続サイン波の方がより緻密で良質な膜が得られるので好ましい。このような大気圧プラズマによる薄膜形成法に使用する電極は、構造的にも、性能的にも
- 20 過酷な条件に耐えられるものでなければならない。このような電極としては、金属質母材上に誘電体を被覆したものであることが好ましい。

本発明に使用する誘電体被覆電極においては、様々な金属質母材と誘電体との間に特性が合うものが好ましく、その一つの特性として、金属質母材と誘電体との線

熱膨張係数の差が $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下となる組み合わせのものである。好ましくは $8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、更に好ましくは $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、更に好ましくは $2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である。なお、線熱膨張係数とは、周知の材料特有の物性値である。線熱膨張係数の差が、この範囲にある導電性の金属質母材と誘電

5 体との組み合わせとしては、

- 1 : 金属質母材が純チタンまたはチタン合金で、誘電体がセラミックス溶射被膜
- 2 : 金属質母材が純チタンまたはチタン合金で、誘電体がガラスライニング
- 3 : 金属質母材がステンレススチールで、誘電体がセラミックス溶射被膜
- 4 : 金属質母材がステンレススチールで、誘電体がガラスライニング
- 10 5 : 金属質母材がセラミックスおよび鉄の複合材料で、誘電体がセラミックス溶射被膜
- 6 : 金属質母材がセラミックスおよび鉄の複合材料で、誘電体がガラスライニング
- 7 : 金属質母材がセラミックスおよびアルミの複合材料で、誘電体がセラミックス溶射皮膜
- 15 8 : 金属質母材がセラミックスおよびアルミの複合材料で、誘電体がガラスライニング等がある。

線熱膨張係数の差という観点では、上記1項、2項及び5～8項が好ましく、特に1項が好ましい。

- 本発明において、金属質母材は、上記の特性からはチタンまたはチタン合金が特に有用である。金属質母材をチタンまたはチタン合金とすることにより、誘電体を
- 20 上記とすることにより、使用中の電極の劣化、特にひび割れ、剥がれ、脱落等がなく、過酷な条件での長時間の使用に耐えることができる。

本発明に有用な電極の金属質母材は、チタンを70質量%以上含有するチタン合

- 金またはチタン金属である。本発明において、チタン合金またはチタン金属中のチタンの含有量は、70質量%以上であれば、問題なく使用できるが、好ましくは80質量%以上のチタンを含有しているものが好ましい。本発明に有用なチタン合金またはチタン金属は、工業用純チタン、耐食性チタン、高力チタン等として一般に
- 5 使用されているものを用いることができる。工業用純チタンとしては、TIA、TIB、TIC、TID等を挙げることができ、何れも鉄原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、水素原子等を極僅か含有しているもので、チタンの含有量としては、99質量%以上を有している。また、チタン合金としては、アルミニウムを含有し、その他バナジウムや錫を含有しているT64、T325、T525、TA3等を好
- 10 ましく用いることができ、これらのチタン含有量としては、85質量%以上を含有しているものである。これらのチタン合金またはチタン金属はステンレススチール、例えばAISI316に比べて、熱膨張係数が1/2程度小さく、金属質母材としてチタン合金またはチタン金属の上に施された後述の誘電体との組み合わせがよく、高温、長時間での使用に耐えることができる。
- 15 一方、誘電体に求められる特性としては、具体的には、比誘電率が6~45の無機化合物であることが好ましく、また、このような誘電体としては、アルミナ、窒化珪素等のセラミックス、あるいは、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス等のガラスライニング材等がある。この中では、後述のセラミックスを溶射したものやガラスライニングにより設けたものが好ましい。特にアルミナを溶射して設けた誘電
- 20 体が好ましい。または、上述のような大電力に耐える仕様の一つとして、誘電体の空隙率が10体積%以下、好ましくは8体積%以下であることで、好ましくは0体積%を越えて5体積%以下である。なお、誘電体の空隙率は、BET吸着法や水銀ポロシメーターにより測定することができる。後述の実施例においては、島津製作

所製の水銀ボロシメーターにより金属質母材に被覆された誘電体の破片を用い、空隙率を測定する。誘電体が、低い空隙率を有することにより、高耐久性が達成される。このような空隙を有しつつも空隙率が低い誘電体としては、後述の大気プラズマ溶射法等による高密度、高密着のセラミックス溶射被膜等を挙げることができる。

- 5 更に空隙率を下げるためには、封孔処理を行うことが好ましい。

上記、大気プラズマ溶射法は、セラミックス等の微粉末、ワイヤ等をプラズマ熱源中に投入し、熔融または半熔融状態の微粒子として被覆対象の金属質母材に吹き付け、皮膜を形成させる技術である。プラズマ熱源とは、分子ガスを高温にし、原子に解離させ、更にエネルギーを与えて電子を放出させた高温のプラズマガスである。

- 10 る。このプラズマガスの噴射速度は大きく、従来のアーク溶射やフレイム溶射に比べて、溶射材料が高速で金属質母材に衝突するため、密着強度が高く、高密度な被膜を得ることができる。詳しくは、特開2000-301655号に記載の高温被曝部材に熱遮蔽皮膜を形成する溶射方法を参照することができる。この方法により、上記のような被覆する誘電体（セラミック溶射膜）の空隙率にすることができる。

- 15 また、大電力に耐える別の好ましい仕様としては、誘電体の厚みが0.5～2mmであることである。この膜厚変動は、5%以下であることが望ましく、好ましくは3%以下、更に好ましくは1%以下である。誘電体の空隙率をより低減させるためには、上記のようにセラミックス等の溶射膜に、更に、無機化合物で封孔処理を行うことが好ましい。前記無機化合物としては、金属酸化物が好ましく、この中では
- 20 特に酸化ケイ素（SiO_x）を主成分として含有するものが好ましい。

封孔処理の無機化合物は、ゾルゲル反応により硬化して形成したものであることが好ましい。封孔処理の無機化合物が金属酸化物を主成分とするものである場合には、金属アルコキシド等を封孔液として前記セラミック溶射膜上に塗布し、ゾルゲル

ル反応により硬化する。無機化合物がシリカを主成分とするもの場合には、アルコキシシランを封孔液として用いることが好ましい。ここでゾルゲル反応の促進には、エネルギー処理を用いることが好ましい。エネルギー処理としては、熱硬化（好ましくは200℃以下）や、紫外線照射などがある。更に封孔処理の仕方として、

- 5 封孔液を希釈し、コーティングと硬化を逐次で数回繰り返すと、よりいつそう無機質化が向上し、劣化の無い緻密な電極ができる。

本発明に係る誘電体被覆電極の金属アルコキシド等を封孔液として、セラミックス溶解膜にコーティングした後、ゾルゲル反応で硬化する封孔処理を行う場合、硬化した後の金属酸化物の含有量は60モル%以上であることが好ましい。封孔液の

- 10 金属アルコキシドとしてアルコキシシランを用いた場合には、硬化後の SiO_x （ x は2以下）含有量が60モル%以上であることが好ましい。硬化後の SiO_x 含有量は、XPS（X線光電子分光法）により誘電体層の断層を分析することにより測定する。

本発明の薄膜形成方法に係る電極においては、電極の少なくとも基材と接する側

- 15 のJIS B 0601で規定される表面粗さの最大高さ（ R_{max} ）が10 μm 以下になるように調整することが、本発明に記載の効果をj得る観点から好ましいが、更に好ましくは、表面粗さの最大値が8 μm 以下であり、特に好ましくは、7 μm 以下に調整することである。このように誘電体被覆電極の誘電体表面を研磨仕上げする等の方法により、誘電体の厚み及び電極間のギャップを一定に保つことができ、
- 20 放電状態を安定化できること、更に熱収縮差や残留応力による歪やひび割れを無くし、且つ、高精度で、耐久性を大きく向上させることができる。誘電体表面の研磨仕上げは、少なくとも基材と接する側の誘電体において行われることが好ましい。更にJIS B 0601で規定される中心線平均表面粗さ（ R_a ）は0.5 μm

以下が好ましく、更に好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下である。

本発明に使用する誘電体被覆電極において、大電力に耐える他の好ましい仕様としては、耐熱温度が 100°C 以上であることである。更に好ましくは 120°C 以上、特に好ましくは 150°C 以上である。また上限は 500°C である。なお、耐熱温度とは、大気圧プラズマ処理で用いられる電圧において絶縁破壊が発生せず、正常に放電できる状態において耐えられる最も高い温度のことを指す。このような耐熱温度は、上記のセラミックス溶射や、泡混入量の異なる層状のガラスライニングで設けた誘電体を適用したり、上記金属質母材と誘電体の線熱膨張係数の差の範囲内の材料を適宜選択する手段を適宜組み合わせることによって達成可能である。

- 10 次に、放電空間に供給するガスについて説明する。

供給するガスは、少なくとも放電ガスおよび薄膜形成ガスを含有する。放電ガスと薄膜形成ガスは混合して供給してもよいし、別々に供給してもかまわない。放電ガスとは、薄膜形成可能なグロー放電を起こすことのできるガスである。放電ガスとしては、窒素、希ガス、空気、水素ガス、酸素などがあり、これらを単独で放電

15 ガスとして用いても、混合して用いてもかまわない。本発明において、放電ガスとして好ましいのは窒素である。放電ガスの $50\sim 100$ 体積%が窒素ガスであることが好ましい。このとき、放電ガスとして窒素以外の放電ガスとしては、希ガスを 50 体積%未満含有することが好ましい。また、放電ガスの量は、放電空間に供給する全ガス量に対し、 $90\sim 99.9$ 体積%含有することが好ましい。薄膜形成ガ

20 スとは、それ自身が励起して活性となり、基材上に化学的に堆積して薄膜を形成する原料のことである。

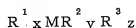
次に、本発明に使用する薄膜を形成するために放電空間に供給するガスについて説明する。基本的に放電ガスと薄膜形成ガスであるが、更に、添加ガスを加えるこ

ともある。放電空間に供給する全ガス量中、放電ガスを90～99.9体積%含有することが好ましい。

本発明に使用する薄膜形成ガスとしては、有機金属化合物、ハロゲン金属化合物、金属水素化合物等を挙げることができる。本発明に有用な有機金属化合物は下記の

- 5 一般式 (I) で示すものが好ましい。

一般式 (I)



- 式中、Mは金属、 R^1 はアルキル基、 R^2 はアルコキシ基、 R^3 はβ-ジケトン錯
 10 体基、β-ケトカルボン酸エステル錯体基、β-ケトカルボン酸錯体基及びβ-ケト
 キシ基(ケトオキシ錯体基)から選ばれる基であり、金属Mの価数をmとした場合、
 $x + y + z = m$ であり、 $x = 0 \sim m$ 、または $x = 0 \sim m - 1$ であり、 $y = 0 \sim m$ 、
 $z = 0 \sim m$ で、何れも0または正の整数である。 R^1 のアルキル基としては、メチ
 ル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を挙げることができる。 R^2 のアルコキ
 シ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、3,
 15 3-トリフルオロプロポキシ基等を挙げることができる。またアルキル基の水
 素原子をフッ素原子に置換したものでもよい。 R^3 のβ-ジケトン錯体基、β-ケ
 トカルボン酸エステル錯体基、β-ケトカルボン酸錯体基及びβ-ケトオキシ基(ケ
 トオキシ錯体基)から選ばれる基としては、β-ジケトン錯体基として、例えば、2,
 4-ペンタンジオン(アセチルアセトンあるいはアセトアセトンともいう)、1,
 20 1, 1, 5, 5-ヘキサメチル-2, 4-ペンタンジオン、2, 2, 6, 6-
 テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペ
 ンタンジオン等を挙げることができ、β-ケトカルボン酸エステル錯体基として、
 例えば、アセト酢酸メチルエステル、アセト酢酸エチルエステル、アセト酢酸プロ

ピルエステル、トリメチルアセト酢酸エチル、トリフルオロアセト酢酸メチル等を挙げることができ、 β -ケトカルボン酸として、例えば、アセト酢酸、トリメチルアセト酢酸等を挙げることができ、またケトオキシとして、例えば、アセトオキシ基（またはアセトキシ基）、プロピオニルオキシ基、ブチリロキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等を挙げるができる。これらの基の炭素原子数は、上記例有機金属化合物を含んで、18以下が好ましい。また例示にもあるように直鎖または分岐のもの、また水素原子をフッ素原子に置換したものでもよい。

本発明において取り扱いの問題から、有機金属化合物が好ましく、分子内に少なくとも一つ以上の酸素を有する有機金属化合物が好ましい。このようなものとして R^2 のアルコキシ基を少なくとも一つを含有する有機金属化合物、また R^3 の β -ジケトン錯体基、 β -ケトカルボン酸エステル錯体基、 β -ケトカルボン酸錯体基及びケトオキシ基（ケトオキシ錯体基）から選ばれる基を少なくとも一つ有する金属化合物が好ましい。

本発明において、放電空間に供給するガスには、放電ガス、薄膜形成性ガスの他に、薄膜形成の反応を促進する添加ガスを混合してもよい。添加ガスとしては、酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、アンモニア等を挙げるができるが、酸素、一酸化炭素及び水素が好ましく、これらから選択される成分を混合させるのが好ましい。その含有量はガス全量に対して0.01～5体積%含有させることが好ましく、それによって反応促進され、且つ、緻密で良質な薄膜を形成することができる。上記形成された酸化物または複合化合物の薄膜の膜厚は、0.1～1000nmの範囲が好ましい。

本発明において、薄膜形成性ガスに使用する有機金属化合物、ハロゲン化金属、

金属水素化合物の金属として、Li、Be、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、In、Ir、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Hf、Ta、W、Tl、Bi、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、
5 Ho、Er、Tm、Yb、Lu等を挙げるができる。

本発明の薄膜形成方法で、上記のような有機金属化合物、ハロゲン金属化合物、金属水素化合物等の金属化合物を放電ガスと共に使用することにより高機能性のSi₃N₄、NbN、TiN等の薄膜を得ることができる。なお本発明はこれに限られるものではない。なお、前記窒化物の窒化度はあくまでも一例であり、金属と
10 の組成比は適宜変化して良い。また、薄膜には、上記金属化合物以外に、炭素化合物、窒素化合物、水素化合物等の不純物が含有されてもよい。

本発明において、特に好ましい金属化合物の金属は、上記のうちSi（珪素）、Ti（チタン）、Sn（錫）、Zn（亜鉛）、In（インジウム）及びAl（アルミニウム）であり、これらの金属と結合する金属化合物のうち、上記一般式（I）
15 で示した有機金属化合物が好ましい。本発明に有用な錫化合物としては、有機錫化合物、錫水素化合物、ハロゲン化錫等であり、有機錫化合物としては、例えば、ジブチルジエトキシ錫、ブチル錫トリス（2，4－ペンタンジオナート）、テトラエトキシ錫、メチルトリエトキシ錫、ジエチルジエトキシ錫、トリイソプロピルエトキシ錫、エチルエトキシ錫、メチルメトキシ錫、イソプロピルイソプロポキシ錫、
20 テトラブトキシ錫、ジエトキシ錫、ジメトキシ錫、ジイソプロポキシ錫、ジブトキシ錫、ジブチロキシ錫、ジエチル錫、テトラブチル錫、錫ビス（2，4－ペンタンジオナート）、エチル錫アセトアセトナート、エトキシ錫（2，4－ペンタンジオナート）、ジメチル錫ジ（2，4－ペンタンジオナート）、ジアセトメチルアセ

タート錫、ジアセトキシ錫、ジブトキシジアセトキシ錫、ジアセトオキシ錫ジアセトアセトナート等、ハロゲン化錫としては、二塩化錫、四塩化錫等を挙げることができる。また、これらの薄膜形成性ガスを2種以上同時に混合して使用してもよい。

- 5 本発明に有用なチタン化合物としては、有機チタン化合物、チタン水素化合物、ハロゲン化チタン等があり、有機チタン化合物としては、例えば、トリエトキシチタン、トリメトキシチタン、トリイソプロポキシチタン、トリブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、メチルジメトキシチタン、エチルトリエトキシチタン、メチルトリイソプロポキシチタン、トリエチルチタン、
- 10 トリイソプロピルチタン、トリブチルチタン、テトラエチルチタン、テトライソプロピルチタン、テトラブチルチタン、テトラジメチルアミノチタン、ジメチルチタンジ(2, 4-ペンタンジオナート)、エチルチタントリ(2, 4-ペンタンジオナート)、チタントリス(2, 4-ペンタンジオナート)、チタントリス(アセトメチルアセタート)、トリアセトキシチタン、ジプロポキシプロピオニルオキシチ
- 15 タン等、ジブチロキシチタン、チタン水素化合物としてはモノチタン水素化合物、ジチタン水素化合物等、ハロゲン化チタンとしては、トリクロロチタン、テトラクロロチタン等を挙げることができ、何れも本発明において好ましく用いることができる。またこれらの薄膜形成性ガスを2種以上を同時に混合して使用することができる。
- 20 本発明に有用な珪素化合物としては、有機珪素化合物、珪素水素化合物、ハロゲン化珪素化合物等を挙げることができ、有機珪素化合物としては、例えば、テトラエチルシラン、テトラメチルシラン、テトライソプロピルシラン、テトラブチルシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラ

ン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルシランジ(2, 4-ペンタンジオナート)、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等、珪素水素化合物としては、テトラ水素化シラン、ヘキサ水素化ジシラン等、ハロゲン化珪素化合物としては、テトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジエチルジクロロシラン等を挙げることができ、何れも本発明において好ましく用いることができる。また、前記フッ素化合物を使用することができる。これらの薄膜形成性ガスを2種以上を同時に混合して使用することができる。また、屈折率の微調整にこれら錫化合物、チタン化合物、珪素化合物を適宜2種以上同時に混合して使用してもよい。薄膜形成性ガスについて、放電プラズマ処理により基材上に均一な薄膜を形成する観点から、全ガス中の含有率は、0.01~10体積%で有することが好ましいが、更に好ましくは、0.01~1体積%である。

本発明に用いられる基材について説明する。本発明に用いられる基材としては、板状、シート状またはフィルム状の平面形状のもの、あるいはレンズその他成形物等の立体形状のもの等の薄膜をその表面に形成できるものであれば特に限定はない。基材が静置状態でも移送状態でもプラズマ状態の混合ガスに晒され、均一の薄膜が形成されるものであれば基材の形態または材質には制限ない。形態的には平面形状、立体形状でもよく、平面形状のものとしては、ガラス板、樹脂フィルム等を挙げることができる。材質的には、ガラス、樹脂、陶器、金属、非金属等様々なものを使用できる。具体的には、ガラスとしては、ガラス板やレンズ等、樹脂としては、樹脂レンズ、樹脂フィルム、樹脂シート、樹脂板等を挙げることができる。樹脂フィルムは本発明に係る大気圧プラズマ放電処理装置の電極間または電極の近傍を連続的に移送させて透明導電膜を形成することができるので、スパッタリング

- のような真空系のようなバッチ式でない、大量生産に向き、連続的な生産性の高い生産方式として好適である。樹脂フィルム、樹脂シート、樹脂レンズ、樹脂成形物等成形物の材質としては、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートプロピオネートまたはセルロースアセテートブチレートの
- 5 ようなセルロースエステル、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートのようなポリエステル、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコールコポリマー、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリ
- 10 エーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ポリメチルアクリレート、アクリレートコポリマー等を挙げることができる。これらの素材は単独あるいは適宜混合されて使用することもできる。中でもゼオネックスやゼオノア（日本ゼオン（株）製）、非晶質シクロポリオレフィン樹脂フィルムのARTON（ジェイエスアール（株）製）、ポリカーボネートフィルムの
- 15 ビュアエース（帝人（株）製）、セルローストリアセテートフィルムのコニカタックKC4UX、KC8UX（コニカミノルタ（株）製）などの市販品を好ましく使用することができる。更に、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン及びポリエーテルスルホンなどの固有複屈折率の大きい素材であっても、溶液流延製膜、溶融押し出し製膜等の条件、更には縦、横方向に延伸条件等を適宜設定す
- 20 ることにより使用することができるものを得ることができる。これらのうち光学的に等方性に近いセルロースエステルフィルムが本発明の光学素子に好ましく用いられる。セルロースエステルフィルムとしては、上記のようにセルローストリアセテートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられるもの

- の一つである。セルローストリアセテートフィルムとしては市販品のコニカタック KC4UX等が有用である。これらの樹脂の表面にゼラチン、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、セルロースエステル樹脂等を塗設したものも使用できる。またこれら樹脂フィルムの薄膜側に防眩層、クリアハードコート層、
- 5 バリア層、防汚層等を設けてもよい。また、必要に応じて接着層、アルカリバリアコート層、ガスバリア層や耐溶剤性層等を設けてもよい。また、本発明に用いられる基材は、上記の記載に限定されない。フィルム形状のものの膜厚としては10～1000 μ mが好ましく、より好ましくは40～200 μ mである。

【実施例】

- 10 本発明を実施例により詳述するが、これらに限定されない。

実施例1

- 基材としてコニカタックKC4UXの長尺フィルム（1500m巻きフィルム）を用い、下記のように裏面側にバックコート層及び表側にハードコート層を塗設し、フィルムロールとして巻き取った。この基材を使用し、第2図の装置を用いてフィルム上に窒化珪素膜を作製した。すなわち、基材を該フィルムロールのアンワイン
- 15 ダーから巻きほぐし、ハードコート層の上に大気圧プラズマ放電処理装置でバリアフィルム（試料No. 1～9）を作製した。

【基材の準備】

〈クリアハードコート層塗布済み基材の作製〉

- 20 コニカタックKC4UXの片面に下記のバックコート層塗布組成物を設け、他の面に、乾燥膜厚で4 μ mの中心線表面粗さ（Ra）15nmのクリアハードコート層を設け、クリアハードコート層塗布済み基材を作製した。

《バックコート層塗布組成物》

	アセトン	30質量部
	酢酸エチル	45質量部
	イソプロピルアルコール	10質量部
	ジアセチルセルロース	0.5質量部
5	アエロジル200V（日本アエロジル社製）の2質量%アセトン分散液	0.1質量部
	《クリアハードコート層塗布組成物》	
	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	60質量部
	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	20質量部
10	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分	20質量部
	ジメトキシベンゾフェノン	4質量部
	酢酸エチル	50質量部
	メチルエチルケトン	50質量部
15	イソプロピルアルコール	50質量部

〔電極の作製〕

- 前述の第2図の大気圧プラズマ放電処理装置において、誘電体で被覆したロール電極及び同様に誘電体を被覆した複数の角筒型電極のセットを以下のように作製した。第1電極となるロール電極は、冷却水による冷却手段を有するチタン合金T64製ジャケットロール金属質母材に対して、大気圧プラズマ法により高密度、高密着性のアルミナ溶射膜を被覆し、ロール径1000mmφとなるようにした。

封孔処理及び被覆した誘電体表面研磨を行い、 R_{max} を5 μ mとした。最終的な誘電体の空隙率（貫通性のある空隙率）はほぼ0体積%、このときの誘電体層の

SiO_x含有率は75mol%、また、最終的な誘電体の膜厚は1mm、誘電体の比誘電率は10であった。更に導電性の金属質母材と誘電体の線熱膨張係数の差は 1.7×10^{-6} で、耐熱温度は260℃であった。

- 一方、第2電極の角筒型電極は、中空の角筒型のチタン合金T64に対し、上記
- 5 同様の誘電体を同条件にて被覆し、対向する角筒型固定電極群とした。この角筒型電極の誘電体については上記ロール電極のものと、誘電体表面のRmax、誘電体層のSiO_x含有率、また誘電体の膜厚と比誘電率、金属質母材と誘電体の線熱膨張係数の差、更に電極の耐熱温度は、第1電極とほぼ同じ物性値に仕上がった。この角筒型電極をロール回転電極のまわりに、対向電極間隙を1mmとして25本配
- 10 置した。角筒型固定電極群の放電総面積は、150cm（幅手方向の長さ）×4cm（搬送方向の長さ）×25本（電極の数）=15000cm²であった。なお、何れもフィルターは適切なものを設置した。

[バリアフィルムの作製]

- プラズマ放電中、第1電極（ロール回転電極）及び第2電極（角筒型固定電極群）
- 15 が80℃になるように調節保温し、ロール回転電極はドライブで回転させて次のように薄膜形成を行った。第1電界と第2電界については以下の条件とし、それぞれをアースに接地した。

（第1電界）

- 電源種類 ; A5
- 20 周波数 ω_1 ; 100kHz
- 電界強度 V_1 ; 8kV/mm

（第2電界）

- 電源種類 ; B3

周波数 ω_2 ; 13.56 M

電界強度 V_2 ; 0.8 kV/mm

圧力は103 kPaとし、下記の混合ガスをそれぞれの放電空間及びプラズマ放電処理装置内部へ導入し、上記バックコート層及びクリアハードコート層塗布済み

- 5 基材のクリアハードコート層の上にプラズマ放電薄膜形成を行い、バリアフィルムを作製し試料1～9とした。なお、この系での窒素ガスの放電開始電圧は3.7 kV/mmであった。何れもフィルターを設置して実施した。

《混合ガス組成物》

放電ガス：窒素 98.9体積%

- 10 薄膜形成性ガス：テトラチタンイソプロポキシ 0.1体積%

(リンテック社製氮化器にてアルゴンガスに混合して氮化)

添加ガス：N₂Oガス 1体積%

なお表1のように窒素含有ガス、放電ガス種、を採用してバリアフィルム1～9とした。製膜した膜厚を測定したところ、100 nmであった。

- 15 [膜の評価]

《炭素含有率・窒素含有率の測定》

炭素元素・窒素元素の含有率はXPS表面分析装置を用いて測定した。本実施例においてはVGサイエンティフィックス社製ESCALAB-200Rを用いた。X線アノードにはMgを用い、出力600W(加速電圧15kV、エミッション電

20 流40mA)で測定した。エネルギー分解能は、Ag3d5/2ピークの半値幅で規定したとき、1.5～1.7 eVとなるように設定した。

《ガスバリア性の評価》

酸素透過試験器(Modern Contorol社製;OX-TRAN2/2

0) により、対象のフィルムの 23℃、相対湿度 80% の雰囲気下における酸素透過度を測定した。以上の結果を表 1 に示す。

【表 1】

試料 番号	第1電界			第2電界			窒素含 有 ガス	放電 ガス	放電	炭素 量 (%)	窒素 量 (%)	酸素 透過濃 度	備考
	電源 種類	周波数 W_1 (Hz)	電界強度 V_1 (kV/mm)	出力密度 (W/cm^2)	電源 種類	周波数 W_2 (Hz)	電界強度 V_2 (kV/mm)	出力密度 (W/cm^2)					
1	A5	100K	8	1	B3	13.56M	0.8	10	N_2, N_2O	N_2	○	0.8 43	1.5 本発明
2	A5	100K	8	1	B3	13.56M	0.8	5	N_2, N_2O	N_2	○	1.2 42	1.7 本発明
3	A5	100K	8	1	B3	13.56M	0.8	10	N_2	N_2	○	1.5 42	1.8 本発明
4	A5	100K	8	1	B3	13.56M	0.8	10	N_2, NH_3	N_2	○	0.9 42	1.5 本発明
5	A5	100K	8	1	B3	13.56M	0.8	5	N_2, NH_3	N_2	○	1.0 42.0	1.6 本発明
6	A5	100K	8	1	B3	13.56M	0.8	0.8	N_2, N_2O	N_2	○	2.5 42	5 比較例
7	なし	-	-	-	B3	13.56M	0.8	10	N_2O	N_2	△ (暗い)	18.8 35	15 比較例
8	なし	-	-	-	B3	13.56M	0.8	10	N_2O	He	△ (暗い)	7.2 40	8 比較例
9	なし	-	-	-	B3	13.56M	0.8	10	なし	He	○	8.9 39	10 比較例

※酸素透過濃度の単位は $[ml \cdot l \mu m / m^2 \cdot l dyn \cdot atm]$

本発明の薄膜形成方法で作製した窒化チタン膜は、炭素原子比率が低く、酸素ガスの透過率が比較例よりも低く、バリア性が良好であった。

産業上の利用可能性

- 5 本発明により、窒素のような安価且つ安全な放電ガスを用いて、高密度プラズマを発生させることができ、また緻密な薄膜を得ることができ、更に良質な薄膜を高速で製膜できる薄膜形成方法を提供できる。これにより良質で高性能の薄膜を有する基材を安価に提供できる。

請求の範囲

1. 大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間に薄膜形成ガスを含有するガスを供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガスを励起し、励起した前記ガスに基材を晒すことにより前記基材上に薄膜を形成する薄膜形成方法において、前記ガスは窒素元素を有するガスを含有し、前記基材上に形成される薄膜が窒化膜であり、前記高周波電界が、第1の高周波電界および第2の高周波電界を重畳したものであり、前記第1の高周波電界の周波数 ω_1 より前記第2の高周波電界の周波数 ω_2 が高く、前記第1の高周波電界の強さ V_1 、前記第2の高周波電界の強さ V_2 及び放電開始電界の強さ IV との関係が、

$$V_1 \geq IV > V_2$$

又は $V_1 > IV \geq V_2$ を満たし、前記第2の高周波電界の出力密度が、 1 W/cm^2 以上であることを特徴とする薄膜形成方法。

2. 前記放電空間が、対向する第1電極と第2電極とで構成されることを特徴とする請求の範囲第1項記載の薄膜形成方法。

3. 前記第2の高周波電界の出力密度が、 50 W/cm^2 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の薄膜形成方法。

4. 前記第2の高周波電界の出力密度が、 20 W/cm^2 以下であることを特徴とする請求の範囲第3項記載の薄膜形成方法。

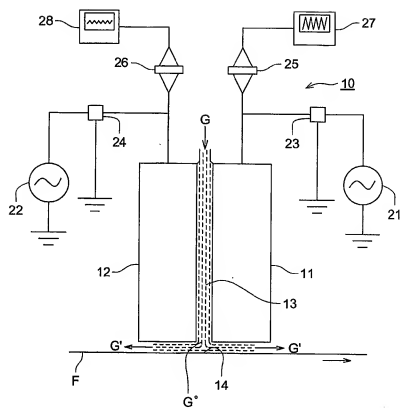
5. 前記第1の高周波電界の出力密度が 1 W/cm^2 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の薄膜形成方法。
6. 前記第1の高周波電界の出力密度が、 50 W/cm^2 以下であることを特徴とする請求の範囲第5項記載の薄膜形成方法。
7. 前記第1の高周波電界及び前記第2の高周波電界がサイン波であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の薄膜形成方法。
- 10 8. 前記第1の高周波電界を前記第1電極に印加し、前記第2の高周波電界を前記第2電極に印加することを特徴とする請求の範囲第2項記載の薄膜形成方法。
9. 前記放電空間に供給される全ガス量の $90\sim99.9$ 体積%が放電ガスであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の薄膜形成方法。
- 15 10. 前記放電ガスが、 $50\sim100$ 体積%の窒素ガスを含有することを特徴とする請求の範囲第9項記載の薄膜形成方法。
11. 前記放電ガスが、 50 体積%未満の希ガスを含有することを特徴とする請求の範囲第9項記載の薄膜形成方法。
- 20 12. 前記薄膜形成ガスが、有機金属化合物、ハロゲン化金属、金属水素化合物から選ばれる少なくとも一つを含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載

の薄膜形成方法。

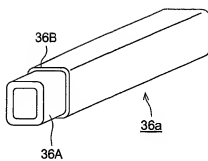
13. 前記有機金属化合物が、有機珪素化合物、有機チタン化合物、有機錫化合物、有機亜鉛化合物、有機インジウム化合物及び有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第12項記載の薄膜形成方法。
- 5

14. 請求の範囲第1項～第13項の何れか1項記載の薄膜形成方法により形成された薄膜を有することを特徴とする基材。

第 1 図



第 4 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ C23C16/509, 16/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ C23C16/509, 16/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST, WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-105541 A (Konica Corp.), 09 April, 2003 (09.04.03), Claims; Par. No. [0022] (Family: none)	1-14
Y	JP 2003-092200 A (Canon Inc.), 28 March, 2003 (28.03.03), Claims & EP 1215710 A2	1-14
Y	JP 2002-043286 A (Tokyo Electron Ltd.), 08 August, 2002 (08.08.02), Par. Nos. [0012] to [0017] & US 6485602 B2	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 March, 2005 (17.03.05)Date of mailing of the international search report
05 April, 2005 (05.04.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/O18322

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-084027 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 18 March, 2004 (18.03.04), Claims (Family: none)	1-14
P, X	JP 2004-068143 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 04 March, 2004 (04.03.04), Full text & EP 1371752 A2 & US 6759100 B2	1-14
A	JP 09-326387 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 December, 1997 (16.12.97), Full text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ¹ C23C16/509, 16/52			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ¹ C23C16/509, 16/52			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1995年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
JICST, WPI/L			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 2003-105541 A (コニカ株式会社) 2003.04.09, 特許請求の範囲、[0022]段落 (ファミリーなし)	1-14	
Y	JP 2003-092200 A (キヤノン株式会社) 2003.03.28, 特許請求の範囲 & EP 1215710 A2	1-14	
Y	JP 2002-043286 A (東京エレクトロン株式会社) 2002.08.08, [0012]-[0017]段落 & US 6485602 B2	1-14	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリ 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日	
17. 03. 2005		05. 4. 2005	
国際調査機関の名称及びて先		特許庁審査官 (権限のある職員)	
日本国特許庁 (ISA/J P)		吉田直裕	
郵便番号 100-8915		4 G 3 0 2 8	
東京都千代田区豊が岡三丁目4番3号		電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2004-084027 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004. 03. 18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
P X	JP 2004-068143 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004. 03. 04, 全文 & EP 1371752 A2 & US 6759100 B2	1-14
A	JP 09-326387 A (松下電器産業株式会社) 1997. 12. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-14